

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-009925  
(43)Date of publication of application : 18.01.1994

---

(51)Int.Cl. C09D175/04  
B05D 5/00  
B05D 7/14  
C09D 5/00  
C09D 5/08  
C09D 5/08

---

(21)Application number : 04-190044 (71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD  
(22)Date of filing : 24.06.1992 (72)Inventor : TANIGAMI HAJIME  
MASHIMA HIROSHI

---

## (54) CHIPPING-RESISTANT WATER-BASE COATING COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING CHIPPING-RESISTANT COATING FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. which gives a chipping-resistant coating film by compounding as the main components a specific water-base ethylene copolymer resin and a water-base polyurethane resin.

CONSTITUTION: The compsn. is prep'd. by compounding a water-base ethylene copolymer resin and a water-base polyurethane resin in a wt. ratio of (15:85)–(50:50). The former resin is prep'd. from a monomer mixture mainly comprising ethylene and a carboxylated, ethylenically unsatd. monomer and contains at least 10wt.% carboxyl groups at least part of which are bonded to the main chain.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2920026

[Date of registration] 23.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9925

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 175/04	P H R	8620-4J		
B 05 D 5/00	C	8720-4D		
7/14	L			
C 09 D 5/00	P S D	6904-4J		
5/08	P P X	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-190044	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)6月24日	(72)発明者	谷上 肇 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社寝屋川事業所内
		(72)発明者	間嶋 博 東京都品川区南品川四丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内
		(74)代理人	弁理士 高石 橘馬

(54)【発明の名称】耐チッピング性水性塗料組成物及び耐チッピング性塗膜の形成方法

## (57)【要約】

【構成】 (a) エチレンと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体とを主成分とする水性の共重合樹脂であって、前記カルボキシル基の少なくとも一部は主鎖に結合しており、かつ前記カルボキシル基の含有量が前記共重合樹脂の10重量%以上である水性のエチレン共重合樹脂と、(b) 水性ポリウレタン樹脂とを主成分とし、前記(a)成分と前記(b)成分の配合比率[(a)/(b)]が重量比で、15/85~50/50である耐チッピング性水性塗料組成物である。

【効果】 結晶性の高い(a)成分と、軟質の(b)成分とを組み合わせることにより、水性の耐チッピング塗膜の形成が可能となる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレンと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体とを主成分とする水性の共重合樹脂であって、前記カルボキシル基の少なくとも一部は主鎖に結合しており、かつ前記カルボキシル基の含有量が前記共重合樹脂の10重量%以上である水性のエチレン共重合樹脂と、(b) 水性ポリウレタン樹脂とを主成分とし、前記(a)成分と前記(b)成分の配合比率[(a)/(b)]が重量比で、15/85~50/50であることを特徴とする耐チッピング性水性塗料組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の耐チッピング性水性塗料組成物を、

(1) 電着塗装-中塗り塗装-上塗り塗装系における  
(イ) 電着塗膜と中塗り塗膜との層間、又は、(ロ) 中塗り塗膜と上塗り塗膜との層間、もしくは、

(2) 電着塗装-上塗り塗装系における(ハ) 電着塗膜と上塗り塗膜との層間に塗装することを特徴とする耐チッピング性塗膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐チッピング性の塗膜を与える水性の塗料組成物、及びそれを用いた耐チッピング性塗膜の形成方法に関し、更に詳しくは、飛び石による塗膜損傷及びそれに起因する発錆を防止できる自動車外板の塗装用の耐チッピング性水性塗料組成物、及び耐チッピング性塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】自動車が高速走行すると、自動車車体外板（の塗装面）に小石等が衝突することは避けられない。このような飛び石が塗膜に衝突すると、塗膜に亀裂が生じたり塗膜が被塗部材（外板等）から剥離する現象（いわゆるチッピング）が起きる場合がある。塗膜にチッピングが生じると、この部分から水等が進入し、被塗部材（外板）素地面を発錆させる。

【0003】北米、カナダ、北欧等の諸外国では、冬季に融雪のために多量の岩塩及び砂を路面に散布するが、そのような地域では、特に自動車外板の塗膜における耐チッピング性は重要であり、小石が衝突しても塗膜が破損（剥離）せず、素地（車体外板）が錆びないような塗膜が望まれている。

【0004】一般に、自動車車体外板の塗装においては、リン酸鉄／亜鉛系の化成処理を施した鋼板上に、電着塗料（下塗り塗料）、中塗り塗料及び上塗り塗料を順次塗装するが、耐チッピング性及び防錆性を向上するために、これまで電着塗料（下塗り塗料）、中塗り塗料、上塗り塗料の各塗料及びそれらの塗装方法について種々の提案がなされてきた。

【0005】たとえば、特開昭61-242668号は、鋼材に電着塗料を塗装し、ついで、この塗装面に、（形成塗膜

2

の）静的ガラス転移温度が0~-75°Cとなるような水性バリアーコートを塗装した後、中塗り塗料及び上塗り塗料を塗装する方法を開示している。この方法において、好ましい水性バリアーコート用樹脂として、変性ポリオレフィン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられている。特に変性ポリオレフィン系樹脂として、プロピレン-エチレン共重合体に塩素化ポリオレフィンを配合してなる混合物や、プロピレン-エチレン共重合体にマレイン酸又は無水マレイン酸をグラフト重合したグラフト重合体が例示されている。

【0006】また、特開平4-122474号は、金属部材とプラスチック部材とからなる自動車外板部を塗装する方法として、あらかじめカチオン型電着塗料を塗装した金属部材とプラスチック部材とを組み立てておき、これにオレフィン系樹脂とウレタン系樹脂とからなる組成物をビニール主成分とする水性バリアーコートを塗装し、次いで必要に応じて中塗り塗料を塗装してから、上塗り塗料を塗装する方法を開示している。

【0007】特開平4-122474号には、水性バリアーコートに使用するオレフィン系樹脂として、プロピレン-エチレン共重合体、塩素化ポリプロピレン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン共重合体）、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などや、これらとマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの酸基含有重合性不飽和单量体とを重合させてなる酸基含有重合体等が挙げられている。特に、塩素化ポリプロピレンと（無水）マレイン酸とを重合させてなる酸基含有重合体が好ましいとされ、マレイン酸を用いた場合の酸基含有重合体中の（無水）マレイン酸の量は、酸基含有重合体を基準として0.5~10重量%であるとの記載がある。

【0008】しかしながら、上述した塗装方法では耐チッピング性がまだ十分とは言いがたい。本発明者等の研究によれば、従来の溶剤型の耐チッピング性プライマーにおいて、重合方法を変えたり、又は界面活性剤や乳化剤を用いたりして水溶化あるいは分散化させて水性のチッピングプライマーとし、これを用いて耐チッピング性塗膜とした場合、得られる塗膜では小石等の衝突による衝撃エネルギーを十分に吸収できず、十分な耐チッピング性は得られない。

【0009】したがって、本発明の目的は、耐チッピング性に良好な塗膜を与える水性の塗料組成物を提供することである。

【0010】また、本発明のもう一つの目的は、耐チッピング性に良好な塗膜を形成する塗装方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究

の結果、本発明者は、(a) エチレンと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを主成分とする水性の共重合樹脂であって、特定量のカルボキシル基を有し、また、カルボキシル基の一部がその主鎖に結合しているエチレン共重合樹脂と、(b) 水性のポリウレタン樹脂とを特定の配合比で混合してなる組成物は、エチレン共重合樹脂の有する優れた接着力と、ポリウレタン樹脂の有する軟らかさとを兼ね備えた塗膜を与えることを発見し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明の耐チッピング性水性塗料組成物は、(a) エチレンと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを主成分とする水性の共重合樹脂であって、前記カルボキシル基の少なくとも一部は主鎖に結合しており、かつ前記カルボキシル基の含有量が前記共重合樹脂の10重量%以上である水性のエチレン共重合樹脂と、(b) 水性ポリウレタン樹脂とを主成分とし、前記(a) 成分と前記(b) 成分の配合比率 [(a) / (b)] が重量比で、15/85～50/50であることを特徴とする。

【0013】また、上述した耐チッピング性水性塗料組成物を用い、耐チッピング性の塗膜を形成する本発明の方法は、(1) 電着塗装－中塗り塗装－上塗り塗装系における(イ) 電着塗膜と中塗り塗膜との層間、又は、(ロ) 中塗り塗膜と上塗り塗膜との層間、もしくは、(2) 電着塗装－上塗り塗装系における(ハ) 電着塗膜と上塗り塗膜との層間に塗装することを特徴とする。

【0014】以下本発明を詳細に説明する。本発明の耐チッピング性水性塗料組成物は、(a) エチレンと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを主成分とする水性の共重合樹脂と、(b) 水性ポリウレタン樹脂とを主成分とする。

【0015】成分(a) エチレン共重合樹脂において、含有するカルボキシル基の少なくとも一部は、主鎖に結合している。

【0016】このような構造のエチレン共重合樹脂は、エチレンと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを用いて高圧重合反応によって製造することができる。ここで、高圧重合反応とは、圧力1500～2000気圧、温度150～250℃に保たれた反応容器中に、エチレン/カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体=10000/1～100/2程度になるように連続的に導入し、過酸化物の存在下で共重合させることである。この高圧重合反応によれば、主鎖の炭素原子に直接カルボキシル基が結合した構造の共重合体が得られる。なお、この場合、全てのカルボキシル基が共重合体の主鎖の炭素原子に結合するのではなく、一部のカルボキシル基は側鎖の炭素原子に結合する。

【0017】このように、本発明におけるエチレン共重合体では、少なくとも一部のカルボキシル基が主鎖に直接結合している必要がある。このような構造のエチレン

共重合体を用いると、柔軟性に富むとともに、引き裂き等の力に対して強い抵抗力を示す塗膜（耐チッピング性塗膜）を形成することができる。このような効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、隣接するエチレン共重合体主鎖に結合したカルボキシル基同士が水素結合して適度な強さの網目構造を形成するためであると思われる。なお、側鎖に結合したカルボキシル基も、ある程度はこのような効果に寄与するものと思われるが、側鎖にのみカルボキシル基が結合した共重合体を用いると、塗膜の強靭性が低下する。これはカルボキシル基の水素結合によっておこるブソイド結晶化（見かけ上の結晶化）機能の優勢によるものと思われる。

【0018】カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、いわゆる $\alpha$ -又は $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、及び無水マレイン酸等が挙げられる。これらの中では、特にアクリル酸を用いるのが好ましい。

【0019】成分(a) のエチレン共重合体の合成においては、上述した2種類の単量体（エチレンと、アクリル酸等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体）の他に、必要に応じてアクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等の重合性単量体を用いることができる。

【0020】成分(a) 中のカルボキシル基の量は、成分(a) の重量を基準として10重量%以上である必要がある。カルボキシル基の量が上記値未満であると、得られる耐チッピング性塗膜の引張強度が低下する。好ましくは、カルボキシル基の量を15～25重量%とする。

【0021】成分(a) は水性である必要がある。本発明において、水性とは水溶性であるか又は水分散性に良好であることを意味する。

【0022】主鎖にカルボキシル基を結合したエチレン共重合樹脂は、溶液、分散液、または粉末の形態で使用することができるが、本発明の組成物を調製する場合、水分散液の状態で用いるのが好ましい。

【0023】成分(a)（エチレン共重合樹脂）の水分散液は、この共重合樹脂に、水と、水中油型エマルジョンを形成するのに十分な量の塩基（たとえばアンモニア、モルホリン、アルカノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリなど）を加え、攪拌しながら90～200℃に加熱することにより調製することができる。さらに詳しくは、共重合樹脂を基準として水5～25重量%、及び塩基をカルボキシル基を含有するエチレン性不飽和単量体当量の2～3倍程度加え、好ましくは、加圧反応釜に入れて90～100℃で1～2時間攪拌して十分に混合し、共重合樹脂、水、及び塩基による油中水型エマルジョンを作製し、次いで、攪拌しながら水を加えて50重量%又はそれ以下の共重合樹脂を含有するような水中油型エマルジョンを得る。

【0024】次に、(b) 水性ポリウレタン樹脂としては、イソシアネート化合物とポリエーテル又はポリエステルを反応させたものが使用できる。

【0025】イソシアネート化合物としては、トリエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート及びそれらの誘導体等を挙げることができる。

【0026】本発明に用いることができるポリエーテルは、少なくとも2個の活性水素を含有するものであって、その代表例としては、ポリオキシプロビレングリコール類、ポリオキシプロビレンとグリセリンとの付加物、ポリオキシプロビレンとトリメチロールプロパンとの付加物、ポリオキシプロビレンと1,2,6-ヘキサントリオールとの付加物、ポリオキシプロビレンとベンタエリスリットとの付加物、ポリオキシプロビレンとソルビットとの付加物、メチレンービスフェニルジイソシアネート、ヒドラジンで鎖伸長したポリテトラフランポリエーテル及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0027】また、ポリエステルとしても、少なくとも2個の活性水素を含有するものを用いる。その代表例としては、アジピン酸あるいは無水タル酸と、エチレングリコール、プロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパンあるいは1,1,1-トリメチロールエタンとの反応生成物が挙げられる。

【0028】ポリウレタン樹脂も水性である。このポリウレタン樹脂は、溶液、分散液、または粉末の形態で使用可能であるが、本発明においては、分散液の状態で使用するのが好ましい。

【0029】分散液の状態で使用する場合、分散液中の樹脂濃度は10~80重量%とするのが好ましく、さらに好ましくは20~60重量%とする。この分散液は、上述したようなポリエーテル又はポリエステルと、過剰のイソシアネート化合物との反応生成物を、カチオン系、ノニオン系、又はアニオン系の界面活性剤を用いて水に分散させ、第一級ジアミン（たとえばエチレンジアミン、m-トリレンジアミンなど）あるいは1,2-ビス(2-シアノエチルアミノ)エタン等で鎖伸長することによって得ることができる。

【0030】なお、上記したポリエーテル中、ヒドロキシル基を1分子中に3個以上有するものを用いる場合には、このポリエーテルに過剰のイソシアネート化合物を加えて反応させ、次いで、残存NCO基をフェノール等で不活性化してブロックイソシアネート化合物を製造し、これをたとえばノニオン系の界面活性剤の存在下で水に分散させて、目的のウレタン樹脂分散液とすることもできる。

【0031】成分(a)のエチレン共重合樹脂と、成分

(b) の水性ポリウレタン樹脂との配合比（樹脂分のみの比率であり、分散媒体は含まない）は、重量比で15/85~50/50とする。この比が15/85未満（成分(a)が少ない）であると、膜凝集力（引張強度）が低下し、耐チッピング性不良となる。一方、50/50を超えると膜凝集力が高くなりすぎ、塗膜の外観不良あるいは塗膜が硬くなりすぎて塗膜性能が不良となる。好ましい配合比は20/80~35/65である。

【0032】上述したように、成分(a)と成分(b)とをそれぞれ分散液とし、これを混合するのが好ましいが、この場合、成分(a)と成分(b)との混合分散液における樹脂濃度は10~60重量%とするのが好ましい。さらに好ましくは20~50重量%とする。

【0033】このようにして得られた樹脂（塗料）組成物はそのまま使用してもよいが、さらに、エポキシ樹脂（たとえばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルコールポリグリコール型エポキシ樹脂、グリセリントリエーテル型エポキシ樹脂、オレフィン型エポキシ樹脂など）、フェノール樹脂（たとえばレゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂など）、メラミン樹脂（たとえばトリメチロールメラミン樹脂、メラミン尿素共縮合ホルムアルデヒド樹脂など）、ポリエステル樹脂（たとえば多価アルコールと二塩基酸の共縮合アルキド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンイソフタレート樹脂など）、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と重合性单量体との共重合樹脂（たとえば酢酸ビニルーアクリル酸共重合樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂など）から選ばれた1種以上を加えてもよい。

【0034】さらに、必要に応じて、本発明の目的を達成しうる範囲内の量で、通常塗料の分野で用いる顔料や各種添加剤を加えることができる。

【0035】顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化鉄等の無機顔料及び有機顔料や、硫酸バリウム、タルク等の体质顔料を用いることができる。

【0036】また、はじきやへこみの防止を目的として、ポリシロキサン等の表面調整剤を添加することもできる。

【0037】以上に記した各種添加剤は、上述した必須成分(a)及び(b)の合計（樹脂固形分換算）を100重量部として、顔料が1~30重量部、表面調整剤が1~5重量部とするのが好ましい。また、その他の添加剤を用いる場合、その添加量は、合計で10重量部以下とする。

【0038】本発明の水性塗料組成物は、(1) 電着塗装-中塗り塗装-上塗り塗装系における(イ)電着塗膜と中塗り塗膜との層間、又は、(ロ)中塗り塗膜と上塗り塗膜との層間、もしくは、(2) 電着塗装-上塗り塗装系

における(ハ)電着塗膜と上塗り塗膜との層間に用いることができる。

【0039】上記(1)の(イ)においては、本発明の塗料組成物による塗料を塗装した上に、いわゆるウェット-オン-ウェット方式、又はプレヒート後ウェット-オン-ウェット方式で中塗り塗料を塗装することができる。また、(1)の(ロ)においては、中塗り塗膜の上に、本発明の塗料組成物による塗料を塗装し、その上に、ウェット-オン-ウェット方式、又はプレヒート後ウェット-オン-ウェット方式で上塗り塗装を施すことができる。一方、上記(2)の(ハ)においては、本発明の塗料組成物による塗料を電着塗膜上に塗装した後、ウェット-オン-ウェット方式、又はプレヒート後ウェット-オン-ウェット方式で上塗り塗装を施すことができる。プレヒートとは、40~80°Cで5~60分間、例えば80°Cで5分間加温する方法であり、熱風加温、赤外線照射等で行う。上記の(イ)、(ロ)及び(ハ)においては、好ましくは、プレヒート後ウェット-オン-ウェット方式を行う。

【0040】電着塗料としてはアニオニ型樹脂系、カチオン型樹脂系の従来のものがいずれも使用できる。

【0041】電着塗料の主成分となる樹脂をその構造からみると、(1)乾性油又はポリブタジエンなどの液状ゴム系、場合によりエポキシ化した樹脂を骨格とするもの、たとえばマレイン化油樹脂やマレイン化ポリブタジエン樹脂及びアミンエポキシ化ポリブタジエン樹脂など、(2)樹脂状ポリオールの脂肪酸エステルを主骨格とするもの、及びその変性誘導体、たとえばエポキシ樹脂、エステル化樹脂など、(3)アルキド樹脂を主骨格とするもの、(4)アクリル樹脂を主骨格とする樹脂などがある。

【0042】上記した電着塗料用樹脂が酸性樹脂の場合は、アンモニア、アミン、無機アルカリ等の塩基で中和してこれを水に溶解または分散させる。また、塩基性樹脂の場合は、酢酸、乳酸、ほう酸、リン酸等の酸で中和して水に溶解または分散させるのが好ましい。

【0043】電着塗料中には、さらに、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート等の架橋剤、顔料、溶剤等の常用の添加剤を適宜配合することができる。

【0044】電着塗膜は、通常、焼き付け後の膜厚が10~40μmになるように設けるのが好ましい。電着塗装におけるその他の条件は、従来の電着塗装における条件に準じてよい。

【0045】なお、この電着塗装の前には、通常の化成処理を行うのが好ましい。

【0046】中塗り工程を含む場合、本発明の方法では、中塗りの前又は後に、本発明の耐チッピング性塗料組成物を用いて塗装を行う。また、中塗り工程を含まない場合には、上述の通り、電着塗装の後に本発明による耐チッピング性塗料組成物を用いて塗装を行う。

【0047】中塗り塗料としては、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂系の塗料を用いることができる。塗装は、通常の方法、たとえば静電吹き付け塗装によって行うことができる。焼き付けも常法により行うことができる。中塗り塗膜の膜厚は、乾燥膜厚で20~60μmとするのが好ましい。

【0048】中塗り塗料として、上塗り塗料との組み合わせで意匠性を發揮するために、着色顔料を含む「カラー中塗り塗料」を用いることもできる。

【0049】本発明の耐チッピング性塗料組成物を水又は親水性有機溶剤に溶解して塗料とするためには、各成分を良好に分散、混合する必要があるが、それには、通常塗料の製造に用いられているペイントシェーカー、ディゾルバー、ボールミル、サンドグラインドミル、ニーダー等の装置を用いることができる。

【0050】本発明の耐チッピング性塗料組成物は、適宜水又は親水性有機溶剤を用いて、好ましくは固体分濃度10~60%に希釈し、噴霧、塗布等の方法により塗装する。

【0051】塗装機としては、霧化式塗装機を用いるのが好ましく、たとえば、エースプレー塗装機、エアレススプレー塗装機、及びエアー霧化式もしくは回転式静電塗装機などが挙げられる。刷毛やローラーを用いることもできる。

【0052】本発明による耐チッピング性塗膜の厚さは、乾燥膜厚で4~25μmとするのが好ましい。耐チッピング性塗膜の厚さが4μm未満では耐チッピング性が劣る。また、25μmを超す厚さとすると、ウェット-オン-ウェット塗装時、上下塗膜との混合により外観不良となる。より好ましい耐チッピング性塗膜の厚さは8~15μmである。

【0053】上塗り塗料としては、アクリル/メラミン樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、フッ素樹脂系塗料等の塗料を用いることができる。これらの樹脂において、その樹脂系は、有機溶剤型、水系、粉体型のいずれであってもよい。

【0054】上塗り塗装の条件は、従来の自動車の上塗り塗装の仕様と同様としてよい。

#### 【0055】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1、2、及び比較例1~8

リン酸亜鉛処理を施した7cm×15cm×0.8mmのダル鋼板に、カチオン電着塗料〔日本ペイント(株)製、パワートップU-226E〕を乾燥塗膜の厚さが約20μmとなるように電着塗装し、焼き付けた。焼き付け条件は165°Cで30分とした。

【0056】次に、成分(a)として、不揮発分30%、アクリル酸含有率20%のエチレンアクリル酸コポリマーを用い、また成分(b)として軟質ウレタンエマルジョン

9

(ポンディック1310NSC、不揮発分50%、大日本インキ化学工業(株)製)を用い、両者を表1に示す配合として混合し、組成物を作製した。

【0057】この耐チッピング性水性塗料組成物を用い、スプレー塗装により乾燥膜厚が約10μmとなるように前記電着塗膜上に塗装した。

【0058】上記の塗装後、80°Cで5分間プレヒートし、次に、中塗り塗料〔日本ペイント(株)製「オルガP-61-1グレー」、ポリエステル/メラミン樹脂塗料〕を乾燥塗膜の厚さが約35μmとなるようにエアースプレー塗装し、140°Cで25分間焼付けた。

【0059】その後、アクリル樹脂系上塗りベースコート塗料〔日本ペイント(株)製、スーパーラックM-80メタリックベース〕を乾燥膜厚が約15μmとなるように塗装し、3分間セッティングを行った。ついで、クリヤー塗料〔日本ペイント(株)製、スーパーラックO-130〕を乾燥膜厚が約30μmとなるように静電塗装機により塗装し、約7分間セッティング後、140°Cで25分間焼付けて試験片(実施例1~3)を得た。

\*

10

\*【0060】また、成分(a)と成分(b)の配合比を表1に示すように変化させた耐チッピング性塗料(チッピングプライマー)を用いた以外は、実施例1と同様にして塗装を施し試験片(比較例1、2)を得た。

【0061】さらに、耐チッピング性塗料として以下のものを用いた以外(ただし、比較例7は耐チッピング性塗料を用いず)は実施例1と同様にして試験片を作製した。

#### 耐チッピング性塗料

比較例3: 実施例1の耐チッピング性塗料中の成分(a)のみからなるもの。

比較例4、5: ウレタンエマルジョンのみからなるもの。

比較例6: ポリカーボネートエマルジョンのみからなるもの。

比較例7: 耐チッピング性塗料を用いなかった。

比較例8: 既存のチッピングプライマー(変性オレフィン系樹脂塗料)を用いた。

#### 【0062】

表1

例No.	耐チッピング塗料の樹脂成分	EAA/UEm比 <sup>(1)</sup>
実施例1	EAA <sup>(2)</sup> とUEm1 <sup>(3)</sup>	25/75
実施例2	EAA <sup>(2)</sup> とUEm1 <sup>(3)</sup>	15/85
実施例3	EAA <sup>(2)</sup> とUEm1 <sup>(3)</sup>	40/60
比較例1	EAA <sup>(2)</sup> とUEm1 <sup>(3)</sup>	50/50
比較例2	EAA <sup>(2)</sup> とUEm1 <sup>(3)</sup>	5/95
比較例3	EAA <sup>(2)</sup> のみ	100/0
比較例4	UEm1 <sup>(3)</sup> のみ	0/100
比較例5	UEm2 <sup>(4)</sup> のみ	-
比較例6	PCEm <sup>(5)</sup> のみ	-
比較例7	チッピングプライマーなし	-
比較例8	既存チッピングプライマー <sup>(6)</sup>	-

【0063】表1注(1): エチレンアクリル酸コポリマーと水性ウレタンエマルジョンとの重量比である。

(2): 不揮発分が30%で、アクリル酸含有量が20重量%のエチレンアクリル酸コポリマーである。

(3): 水性ウレタンエマルジョン(ポンディック1310NSC、大日本インキ(株)製)である。

(4): 水性ウレタンエマルジョン(R-960、ICI製)である。

(5): ポリカーボネートエマルジョン(XR-9603、ICI製)である。

(6): 変性オレフィン樹脂塗料である。

【0064】得られた試験片について、以下の方法により、耐チッピング性、塗膜外観性を評価した。結果を表2に示す。また、各例の耐チッピング性塗料をそれぞれ、ポリプロピレン板上に塗装して耐チッピング性塗膜を形成した。得られた塗膜の性状についてフィルムを形成し、指触して評価した。結果を表2に示す。

【0065】(1) 耐チッピング性

グラベロ試験機(スガ試験機(株)製)を用いて、以下の条件で試験を行った。

石の大きさ 7号碎石

石の量 50g

距離 35cm

エアー圧 4.0 kg/cm<sup>2</sup>

角度 45°

40 試験温度 -20°C

【0066】耐チッピング性試験の結果は、チッピングプライマーを使用しない試験片(比較例4)を「×」の評価として、目視により以下のように5段階に分けて評価した。

- ◎ 非常に優れている(はがれが全くない)。
- 優れている(わずかにはがれが認められる)。
- △ 普通(1mm以下のはがれが散見する)。
- ▲ やや劣る(はがれが目立つ)。
- × 劣る(はがれが著しく目立つ)。

50 【0067】(2) 塗膜外観性

- 上塗り塗装まで行った試験片の表面のちぢみ、ぼけ感、灰かぶり性を目視により5段階に分けて評価した。
- ◎ 非常に優れている（ちぢみ、ぼけ感、灰かぶりが全くない）。
- 優れている（ちぢみ、ぼけ感、灰かぶりがほとんど見られない）。
- △ 普通（ちぢみ、ぼけ感、灰かぶりが若干見られ \*  
る）。

表2

例No.	塗膜外観	耐チッピング性	耐チッピング塗膜性状
実施例1	◎	◎	強靭である
実施例2	◎	◎	強靭である
実施例3	◎	◎	強靭である
比較例1	◎	○	硬く強い
比較例2	○	△	伸びるが脆い感じがある
比較例3	○ <sup>(1)</sup>	○	硬く強い
比較例4	◎	△	軟らかい
比較例5	◎	▲	軟らかい
比較例6	△ <sup>(2)</sup>	▲	脆い、さくい
比較例7	◎	▲	-
比較例8	◎	△	軟らかく伸びが大きい

\*【0069】表2注(1)：厚膜部にちぢみが発生した。

(2)：ちぢみが発生した。

#### 【0070】実施例4、5、比較例9～14

上塗り塗装として、以下の二組の塗料を用いた以外は実施例1と同様の塗装仕様により試験片を作製した。なお、それぞれの組の上塗り塗料は、ベース塗料（下層側の塗膜を形成する）と、クリアーアー塗料（上層側の塗膜を形成する）との2種の塗料からなる。

【0071】上塗り塗料①：アクリル／メラミン樹脂型水性塗料

(1)「オルガTO-H900 メタリックベース」（水性）日本ペイント（株）製

(2)「オルガTO-561クリアーアー」（溶剤型）日本ペイント（株）製

#### 【0072】上塗り塗料②：酸性雨対策型塗料

(1)「オルガTO-H500 メタリックベース」（溶剤性）日本ペイント（株）製

(2)「オルガTO-H580 クリアーアー」（溶剤型）日本ペイント（株）製

【0073】得られた試験片について、実施例1と同様にして塗膜外観、及び耐チッピング性を評価した。結果を表3に示す。

- \*る）。
- ▲ やや劣る（ちぢみ、ぼけ感、灰かぶりが目立つ）。
- × 劣る（ちぢみ、ぼけ感、灰かぶりが著しく目立つ）。

【0068】

\*【0074】比較のために、本発明による耐チッピング性塗料組成物の代わりに、変性オレフィン樹脂塗料を用い、また、上塗り塗料としては、実施例1で用いたものと同一のもの（以下に示す上塗り塗料③）、上述の上塗り塗料①、又は上塗り塗料②を用いて試験片（比較例9～11）を作製した。なお、変性オレフィン樹脂塗料による塗膜の厚さは乾燥膜厚で5 μmとした。

【0075】上塗り塗料③：アクリル／メラミン樹脂塗料（溶剤型）

30 (1)「スーパーラックM-80メタリックベース」日本ペイント（株）製

(2)「スーパーラックO-130 クリアーアー」日本ペイント（株）製

【0076】さらに、本発明による耐チッピング性水性塗料組成物又は既存型のチッピングプライマーを用いず、電着塗装－中塗り塗装－上塗り塗装（上塗り塗料①～③のいずれかの塗料を用いた塗装）を行った試験片（比較例12～14）を作製した。

【0077】得られた試験片について、実施例1と同様にして塗膜外観、及び耐チッピング性を評価した。結果を表3に示す。

※ 【0078】

表3

例No.	プライマー	上塗り塗料 <sup>(1)</sup>	塗膜外観	チッピング性
実施例4	本発明品 <sup>(2)</sup>	①	◎	◎
実施例5	本発明品 <sup>(2)</sup>	②	◎	◎
比較例9	従来型 <sup>(3)</sup>	③	◎	▲
比較例10	従来型 <sup>(3)</sup>	①	◎	▲
比較例11	従来型 <sup>(3)</sup>	②	○	△
比較例12	なし	③	○	×

13

比較例13 なし  
比較例14 なし

【0079】表3注(1)：①～③はそれぞれ上記した（ベース塗料／クリアーサーフェース）の組み合わせである。  
(2)：実施例1の耐チッピング性塗料組成物と同一のものである。  
(3)：変性オレフィン樹脂塗料である。

【0080】実施例6～9

実施例1で用いたダル鋼板と同一のものに、やはり実施例1と同様にして電着塗装、焼き付けを行い、さらにその上に中塗り塗装を行って焼き付けした。次に、中塗り塗膜の上に、実施例1で用いた耐チッピング性塗料組成物により耐チッピング性塗膜を形成した。耐チッピング性塗膜の膜厚は（乾燥膜厚で）10μmとなるようにし

14

① ○ ×  
② ○ ×

\*た。80°Cで5分間プレヒートを行ったのち、上述の上塗り塗料①～③（それぞれベース塗料／クリアーサーフェースの組み合わせとなっている）、又は以下に示す上塗り塗料④を用いて上塗り塗装し、140°Cで25分の焼き付けを行った。

【0081】上塗り塗料④：オルガG-75 ホワイト、日本ペイント（株）製

【0082】得られた試験片について、実施例1と同様にして塗膜外観及び耐チッピング性を評価した。結果を表4に示す。

【0083】

表4

例No.	上塗り塗料	塗膜外観	チッピング性
実施例6	①	◎	◎
実施例7	②	◎	◎
実施例8	③	◎	◎
実施例9	④	◎	◎

\*は、塗装系をすべて水性系とすることが可能となる。

【0086】本発明による耐チッピング性水性塗料組成物と、酸性雨対策型等の他の新規硬化型塗料と組み合わせることで、良好な耐久性のある塗膜を形成することができる。

【0087】本発明による耐チッピング性水性塗料組成物、及びそれを用いた本発明の方法は、自動車外板の塗装に好適である。

【0084】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明による塗料組成物は（塗膜）層間の接着、付着性が良好であり、既存型のチッピングプライマーとは異なって良好な耐チッピング性を発現する。

【0085】本発明による水性塗料組成物は、既存の溶剤型塗料と組み合わせることもできるが、水性塗料とも良好に組み合わせることができる。この後者の場合に

フロントページの続き

(51) Int.CI.:

C 0 9 D 5/08

識別記号

P Q A

序内整理番号

6904-4J

F I

技術表示箇所